

S/N 10/757,864

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant:	KITAOKA et al.	Examiner:	Unknown
Serial No.:	10/757,864	Group Art Unit:	Unknown
Filed:	January 15, 2004	Docket No.:	10873.1391US01
Title:	METHOD OF MANUFACTURING GROUP III NITRIDE SUBSTRATE AND SEMICONDUCTOR DEVICE		

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.8:

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail, with sufficient postage, in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on March 17, 2004.

By: 

Name: Jennifer Holden

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants enclose herewith one certified copy of a Japanese application, Serial No. 2003-011570, filed January 20, 2003, the right of priority of which is claimed under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.
P.O. Box 2903
Minneapolis, Minnesota 55402-0903
(612) 332-5300

Dated: March 17, 2004

By 

March 17, 2004
Reg. No. 30,300

DPM/jh

23552

PATENT TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月20日

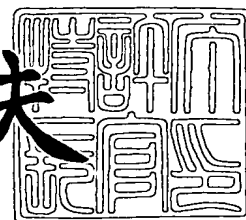
出願番号
Application Number: 特願2003-011570
[ST. 10/C]: [JP 2003-011570]

出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2004年 1月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3111482

【書類名】 特許願

【整理番号】 2032450002

【提出日】 平成15年 1月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205
H01L 33/00
H01S 5/223
H01S 5/343

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 北岡 康夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 峯本 尚

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 木戸口 勲

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 石橋 明彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】**【識別番号】** 110000040**【氏名又は名称】** 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ**【代表者】** 池内 寛幸**【電話番号】** 06-6135-6051**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 139757**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0108331**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物基板の製造方法および半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、前記基板上に形成された半導体層と、前記半導体層の上方に形成されたIII族窒化物結晶とを備えるIII族窒化物基板であって、

前記半導体層が、組成式 $A l_u G a_v I n_{1-u-v} N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である）で表される半導体からなり、

前記半導体層の表面が、 (0001) 面のステップが階段状に配置された一方向に傾斜した面であるIII族窒化物基板。

【請求項 2】 前記傾斜した面と前記 (0001) 面とのなす角度が、 0.05° 以上 0.5° 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のIII族窒化物基板。

【請求項 3】 前記III族窒化物結晶が窒化ガリウムである請求項 1 に記載のIII族窒化物基板。

【請求項 4】 (i) 基板上に、組成式 $A l_u G a_v I n_{1-u-v} N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である）で表される半導体からなり表面に (0001) 面が存在する半導体層を形成する工程と、

(ii) 前記半導体層の (0001) 面に対して傾斜した面となるように、前記半導体層の表面を加工する工程と、

(iii) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも 1 つのIII族元素と溶剤とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記少なくとも 1 つのIII族元素と窒素とを反応させて前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含むIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 5】 前記少なくとも 1 つのIII族元素がガリウムであり、前記III族窒化物結晶が窒化ガリウムである請求項 4 に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 6】 前記窒素を含む雰囲気が加圧雰囲気である請求項 4 または 5 に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 7】 前記溶剤が、アルカリ金属である請求項 4 または 5 に記載の II 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 8】 前記溶剤が、アルカリ金属とアルカリ土類金属とを含む請求項 4 または 5 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 9】 前記アルカリ金属が、ナトリウム、リチウムおよびカリウムから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 7 または 8 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 10】 前記 (ii) の工程を研磨加工で行う請求項 4 または 5 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 11】 前記基板がサファイアからなる請求項 4 または 5 に記載の II 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 12】 基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、

前記基板が、請求項 4 ないし 11 のいずれかに記載の製造方法によって製造された III 族窒化物基板である半導体装置。

【請求項 13】 前記半導体素子が、レーザダイオードまたは発光ダイオードである請求項 12 に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、III 族窒化物基板（III 族窒化物結晶を備える基板）およびその製造方法ならびに半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化ガリウム（GaN）などの III 族窒化物化合物半導体（以下、III 族窒化物半導体または GaN 系半導体という場合がある）は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザダイオード（LD）は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色発光ダイオード（LED）はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線 LD はバイオテクノロジーなど

への応用が期待され、紫外線 LED は蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LD や LED 用の III 族窒化物半導体（たとえば GaN）の基板は、通常、気相エピタキシャル成長によって形成されている。たとえば、サファイア基板上に III 族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させた基板などが用いられている。しかしながら、サファイア基板と GaN 結晶とは、格子定数に 13.8% の差があり、線膨張係数にも 25.8% の差がある。このため、気相エピタキシャル成長によって得られる GaN 薄膜では結晶性が十分ではない。この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、たとえば ELOG (Epitaxial lateral overgrowth) 法が開発されている。この方法によれば、転位密度を $10^5 \text{ cm}^{-2} \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで下げることができるが、作製工程が複雑である。

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。しかしながら、GaN や AlN などの III 族窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は 1 万気圧以上であるため、従来、GaN を液相で成長させるためには 1200°C で 8000 気圧の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Na フラックスを用いることで、 750°C 、50 気圧という比較的低温低圧で GaN を合成できることが明らかにされた。

【0005】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下において Ga と Na との混合物を 800°C 、50 気圧で溶融させ、この融液を用いて 96 時間の育成時間で、最大結晶サイズが 1.2 mm 程度の単結晶が得られている（たとえば特許文献 1）。

【0006】

また、サファイア基板上有機金属気相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法により G

a N結晶層を成膜したのち、液相成長（LPE: Liquid phase epitaxy）法によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

【0007】

【特許文献1】

特開 2002-293696 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特性が高い半導体装置を低コストで製造するために、従来よりも転位密度が低いIII族窒化物基板を製造する方法や、III族窒化物基板をより低コストで製造する方法が求められている。このような状況に鑑み、本発明は、II族窒化物基板を得るための新規な製造方法およびそれによって得られる基板を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のIII族窒化物基板は、基板と、前記基板上に形成された半導体層と、前記半導体層の上方に形成されたIII族窒化物結晶とを備えるIII族窒化物基板であって、前記半導体層が、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である）で表される半導体からなり、前記III族窒化物結晶と接する前記半導体層の表面が、 (0001) 面のステップが階段状に配置された一方向に傾斜した面である。なお、この明細書において、III族窒化物とは、特に限定がない限り、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表される半導体を意味する。なお、組成比が負の値になることはないため、 $0 \leq 1 - x - y \leq 1$ を満たすことはいうまでもない（他の組成式においても同様である）。

【0010】

また、本発明の製造方法は、(i) 基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である）で表される半導体からなり表面に (0001) 面が存在する半導体層を形成する工程と、(ii) 前記半導体層の (0001) 面に対して傾斜した面となるように、前記半導体層の表面を加工する工

程と、(iii) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素と溶剤とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含む。

【0011】

また、本発明の半導体装置は、基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、前記基板が、上記本発明の製造方法によって製造されたIII族窒化物基板である。この半導体素子は、レーザダイオードまたは発光ダイオードであってもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の方法は、GaNやAlGaNといった、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表されるIII族窒化物結晶を備える基板を製造するための方法である。

【0013】

この方法では、まず、基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である。）で表される半導体からなり表面に(0001)面が存在する半導体層を形成する（工程(i)）。基板には、たとえば、表面がC面であるサファイア基板や、C面であるSiC基板、(111)面であるGaAs基板やSi基板や、その基板上に薄膜成長したGaN基板などを用いることができる。なお、基板には、ELOG構造などの構造を有する基板を用いてもよい。半導体層は、種結晶となる結晶層であり、具体的には、GaNや、 $Al_uGa_{1-u}N$ からなる。これらの半導体層は、たとえば、有機金属気相成長（Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD）法や分子線エピタキシー（Molecular Beam Epitaxy: MBE）法、ハイドライド気相成長法（HVPE）で形成することができる。上記方法では、半導体層の表面が(0001)面となる。この半導体層が、以下の結晶成長工程における種結晶となる。

【0 0 1 4】

次に、種結晶となる半導体層の（0 0 0 1）面に対して傾斜した面となるように、半導体層の表面を加工する（工程（ii））。加工は、たとえば研磨加工によって行うことができる。具体的には、たとえば、ダイヤモンドを研磨剤として含む研磨液を用いたメカノケミカル研磨によって加工できる。このような加工によって、半導体層の表面は、マクロ的（mmオーダー）に（0 0 0 1）面に対して傾斜した面となるが、微視的（原子レベル）には、この表面は、図1の拡大図に示すように、（0 0 0 1）面が露出した階段状の表面となっている。マクロ的（mmオーダー）で認識されるこの表面と、（0 0 0 1）面とがなす角度は、0. 0 5° 以上0. 5° 以下であることが好ましい。

【0 0 1 5】

次に、窒素を含む雰囲気下（好ましくは1 0 0気圧以下の加圧雰囲気下）において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素と溶剤とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させて前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる（工程（iii））。窒素を含む雰囲気としては、窒素ガス雰囲気や、窒素ガスとアンモニアとの混合ガス雰囲気が用いられる。雰囲気の圧力は、たとえば1 a t m～5 0 a t mである。

【0 0 1 6】

溶剤には、たとえば、アルカリ金属のフラックスを用いることができる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムおよびカリウムから選ばれる少なくとも1つ、すなわち、それらの1つまたはそれらの混合物を用いることができる。溶剤は、アルカリ金属に加えて、C aなどのアルカリ土類金属を含んでもよい。

【0 0 1 7】

材料となるIII族元素は、形成する結晶に応じて選択される。この工程（iii）によれば、液相エピタキシャル成長法によって、G a Nや、 $A l_x G a_{1-x} N$ といった、組成式 $A l_x G a_y I n_{1-x-y} N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表されるIII族窒化物結晶を形成できる。なお、必要によりIII族窒化物結晶を成長させたのちに、III族窒化物結晶以外の部分を研磨などによって除去することに

よって、III族窒化物結晶のみからなる基板が得られる。

【0018】

本発明の方法では、種結晶層の表面が、(0001)面が露出した階段状に加工されている。そのため、結晶育成時の異常成長を防止できる。また、通常の種結晶基板を用いた場合と比較して、表面平坦性が高い結晶を得ることができる。

【0019】

なお、本発明のIII族窒化物基板は、上記製造方法によって得られる基板である。すなわち、基板と、前記基板上に形成された半導体層と、前記半導体層の上方に形成されたIII族窒化物結晶とを備えるIII族窒化物基板であって、前記半導体層が、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である) で表される半導体からなり、前記III族窒化物結晶と接する前記半導体層の表面が、(0001)面のステップが階段状に配置された一方向に傾斜した面である基板である。この基板では、前記III族窒化物結晶が、たとえば窒化ガリウムである。

【0020】

【実施例】

以下、実施可能な例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例では、GaN結晶を成長させる場合を例に用いて説明するが、 $Al_xGa_{1-x}N$ や AlN といった組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) で表されるIII族窒化物結晶も同様の手法によって形成できる。

【0021】

(実施例1)

本実施例では、MOCVD法によってサファイア基板上にGaN結晶を成膜し、それを種結晶基板にして液相エピタキシャル成長法によって単結晶を成長させる方法について説明する。本発明の特徴は、成膜したGaN結晶の表面を加工して傾斜させることである。

【0022】

まず、種結晶基板を形成する。この基板の構造を図1に示す。基板10は、サファイア(結晶性 Al_2O_3)からなるサファイア基板11と、GaNからなるシ

ード層 12 とを備える。ここで、シード層 12 は、III 族元素としては、ガリウムの代わりに、アルミニウムまたはインジウムを含んでいてもよい。すなわち、シード層 12 は、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である) を満たす III 族窒化物で形成すればよい。シード層 12 の表面は、(0001) 面から傾斜した面となっている。

【0023】

基板 10 の作製方法について、図 2 を参照しながら説明する。まず、基板温度が約 $1020^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ になるようにサファイア基板 11 を昇温したのち、MOCVD 法を用いてシード層 12 を形成する (図 2 (a))。具体的には、トリメチルガリウム (TMG) とアンモニア (NH_3) とを基板上に供給することによって、 GaN からなるシード層 12 を形成する。なお、III 族窒化物半導体を成長可能な他の方法、たとえば HYPE (ハイドライド気相成長) 法や MBE (分子線エピタキシャル) 法を用いてもよい。

【0024】

シード層 12 の厚さは、たとえば $20\mu\text{m}$ である。シード層 12 の表面は、微視的には、図 2 (a) の拡大図に示すように、ステップによって凹凸が形成されている。

【0025】

次に、得られた GaN 結晶 (シード層 12) の表面の結晶方位をオフカットにするため、シード層 11 の表面を斜めに研磨する (図 2 (b))。本実施例では、表面が (0001) 面から 0.1° 傾くように、ダイヤモンドを研磨剤とした研磨液を用いてメカノケミカル研磨を行う。なお、オフカット角は、 GaN 膜の厚さや後に成長する薄膜結晶の結晶性により設定すればよく、 $0.05^{\circ} \sim 0.5^{\circ}$ 程度が望ましい。図 2 (b) の基板のシード層 12 の表面は、微視的には、図 1 に示すように階段状になっている。

【0026】

このようにして得られた種結晶基板を用いて、図 2 (c) に示すように、 GaN 単結晶 13 を成長させる。以下に、その方法について説明する。

【0027】

本発明の方法で用いられる L P E 装置（電気炉）の一例を図 3 に示す。この L P E 装置は、ステンレス製のチャンバー 21 と炉蓋 22 とを備え、50 a t m の気圧に耐えられるようになっている。チャンバー 21 内には、加熱用のヒータ 23 が配置されている。チャンバー 21 は、3 つのゾーンから構成されており、それぞれには熱電対 24 a ~ 24 c が取り付けられている。3 つのゾーンは、温度範囲が $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ に収まるように制御されており、炉内の温度は均一に制御される。炉心管 25 は、炉内の温度の均一性を向上させるとともに、ヒータ 23 から不純物が混入することを防止するために配置される。

【0028】

炉心管 25 の内部には、窒化ホウ素（BN）からなる坩堝 26 が配置されている。坩堝 26 に材料を投入し、坩堝の温度を上昇させることによって融液 27 が調製される。種結晶となる基板 10 は基板固定部 28 に取り付けられる。図 3 の装置では、複数枚の基板 10 を基板固定部 28 に固定できる。この基板 10 は、回転モータ 29 a によって回転される。融液 27 には、攪拌用のプロペラ 30 が浸漬できるようになっている。プロペラ 30 は、回転モータ 29 b によって回転される。本実施例では、雰囲気圧力が 10 a t m 以下であるため通常の回転モータを使用できるが、10 a t m 以上の雰囲気圧力下では、電磁誘導型の回転機構が使用される。雰囲気ガス（原料ガス）は、ガス源 31 から供給される。雰囲気圧力は、圧力調整器 32 によって調整される。雰囲気ガスはガス精製部 33 によって不純物が除去されたのちに、炉内に送られる。

【0029】

以下、G a N 結晶の育成手順について説明する。

【0030】

(1) G a とフラックスである N a とを規定量秤量し、坩堝内にセットする。G a には、純度が 99.9999%（シックスナイン）のものをを用いる。また N a には、精製した N a が用いられる。H e 置換したグローブボックス内で N a を加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによって N a の精製を行うことができる。また、ゾーンリファイニング法によって N a を精製してもよい。チューブ内で N a の融解と固化とを繰り返すことによって、不純物を析出

させ、それを除去することによってNaの純度を上げることができる。オフカットの種結晶基板は、基板固定部に固定される。

【0031】

(2) 坩堝内の原材料を融解するため、電気炉内の温度を900℃まで上昇させ、原材料の融液を調製する。この段階では、種結晶基板は坩堝に投入しない。GaとNaとを攪拌するため、プロペラを融液中に入れて数時間、融液を攪拌する。雰囲気ガスは、たとえば、窒素ガス、またはアンモニアを含む窒素ガスである。この段階で、GaやNaと窒素ガスとが反応することを避けるため、窒素ガスの圧力は1atm程度にする。なお、アンモニアを混入すると、より低圧で反応が起こるため、この段階では窒素ガスのみを雰囲気ガスとするが好ましい。

【0032】

(3) 次に、坩堝の温度を800℃に設定し、融液を過飽和状態とする。また、雰囲気圧力を上昇させる。本実施例では、雰囲気は、たとえば窒素ガスのみで50atmとする。次に、種結晶基板を融液の真上まで降下させ、基板の温度を融液の温度に近づける。数分後、種結晶基板を融液中に入れ、GaN結晶の育成を開始する。

【0033】

(4) 結晶育成中は10rpm～200rpmの範囲の回転速度で基板を回転させる。望ましくは、100rpm前後で回転させる。24時間育成後、基板を上昇させて融液の表面から5～10mmの位置まで移動させる。基板を上昇させた後、基板表面に残っている融液を除去するために、300rpm～1500rpm（望ましくは、1000rpm前後）の範囲の回転速度で基板を回転させる。その後、育成したGaN単結晶基板をチャンバーから取り出す。なお、結晶育成中は、坩堝の温度を一定に保持してもよいが、融液の過飽和度を一定にするために融液の温度を一定の割合で降下させてもよい。

【0034】

本発明では、オフカットの基板を種結晶として用いた。そのため、結晶育成時の異常成長を防止できる。また、通常の種結晶基板を用いる場合と比較して、表面平坦性が高い基板を得ることができる。通常、成膜したGaN表面には、方向

がランダムであるステップ（凹凸を形成するステップ）が存在する。そのため、ステップの各部分から結晶成長がランダムに始まってヒロックのような丘が表面に現れ、その結果、異常な結晶成長が起きる。本実施例では、図1に示すオフカット基板を用いることによってステップの方向および密度を制御することができ、安定した2次元結晶成長を実現できる。

【0035】

本発明では、オフカットの基板（傾斜基板）を種結晶として用いた。傾斜基板とすることで、ランダムに存在する原子層レベルでのステップを一方向（ここでは、傾斜させた方向）へ揃えることができる。詳細なメカニズムはわかっていないが、このような傾斜基板を用いることによって、2次元成長が促進され、より平坦性に優れたGaN系結晶を得ることができると考えられる。

【0036】

上記の方法によってGaN結晶を製造し、その転位密度およびPL強度を測定した。転位密度は $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 以下であった。PL強度のスペクトルを図4（b）に示す。図4（b）のスペクトルの360nm付近のピークの強度は、22（V）であった。比較のため、通常のMOCVD法で作製したGaN薄膜のPL強度を図4（a）に示す。なお、図4（a）と図4（b）とは、スリット幅が異なる条件で測定されたスペクトルである。図4（a）のスペクトルの360nm付近のピーク強度は、0.48（V）であった。本発明の方法によって得られる結晶は、従来の方法で作製した結晶に比べて50倍程度のPL強度が得られた。

【0037】

一般のHVPE法によるGaN厚膜成長は1050℃の高温で行う。本発明では、800℃の低温で結晶成長を行うことができるので、サファイア基板との線膨張係数の違いに起因するウエハーのそりも低減することができる。

【0038】

本実施例では、Naのみのフラックスを用いたが、Li、Na、KフラックスやCaなどのアルカリ土類金属との混合フラックスを用いても、同様の効果が得られる。たとえば、NaとCaの混合フラックスでは、Caを10%程度混入す

ることによって、より低圧での結晶育成が可能となる。

【0039】

なお、本実施例では、ガリウムを用いた GaN 単結晶基板の製造について説明したが、基板上に作製する光デバイスの使用波長に対して吸収の少ない基板を製造することが望ましい。そのため、紫外線領域の半導体レーザや発光ダイオード用基板としては、Al が多く含まれ短波長域の光吸収が少ない $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 単結晶を形成することが好ましい。本発明では、Ga の一部を他の III 族元素に置き換えることによって、このような III 族窒化物半導体単結晶を形成することも可能である。

【0040】

本発明の最大の効果は、異常成長を防止し、転位密度が少なく表面が平坦な II I 族窒化物半導体単結晶基板が、量産性の高い方法で得られることである。つまり、本発明によれば、高い信頼性を有するデバイスを製造可能な基板を低コストで供給できる。特に、基板が平坦で低転位密度であることによって、ホモエピタキシャル成長で半導体レーザなどのデバイスを作製する際のプロセスを簡素化でき、また高い歩留まりでデバイスを作製できる。

【0041】

なお、本発明の製造方法では、昇華法で結晶を成長させてもよい。すなわち、III 族元素またはその化合物と、窒素またはその化合物とを反応させて III 族窒化物を形成し、それを基板上に堆積させて III 族窒化物半導体層を形成してもよい。この場合の結晶成長装置の一例を図 5 に示す。この結晶成長装置は、電気炉 81 を備える。電気炉 81 の内部には石英管 82 が設置され、その中に GaN パウダー 83 が入ったボロンナイトライド (BN) 製の坩堝 84 が置かれている。電気炉 81 内は、10 体積%程度の NH_3 ガスを含む窒素ガス雰囲気となっている。坩堝 84 の温度を上昇させると GaN パウダー 83 が窒素ガス (NH_3 ガス) と反応して分解し、上方に飛び出し、基板ヒータ 85 によって加熱された基板 86 上に付着する。基板ヒータ 85 上に取り付けられる基板 86 には、たとえば、表面が多結晶 GaN である種結晶基板や、表面が AlN である種結晶基板を用いることができる。GaN 種結晶基板上に、GaN 単結晶を育成した後、電気炉内

の温度を降下させ、基板ヒータの温度も降下させると、サファイア基板の線膨張係数と育成したGaN結晶の線膨張係数との差によって、育成したGaN単結晶がサファイア基板から剥離することも可能である。

【0042】

本実施例では、c面 $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ ）基板を種結晶として用いることができるが、他の面方位の $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ ）基板を種結晶基板として用いても、組成式 $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ ）で表される単結晶基板が得られる。例えば、a面GaN基板を種結晶として用いた場合、得られた単結晶基板を用いて発光ダイオードを形成すると、ピエゾ効果がないので、正孔と電子とを効率よく再結合させることができ、発光効率の向上が可能である。

【0043】

（実施例2）

実施例2では、実施例1で得られる基板を用いて半導体レーザを作製する一例について説明する。半導体レーザ90の構造を図6に示す。

【0044】

まず、上記実施例で得られる基板91上に、キャリア密度が 5×10^{18} 以下になるようにSiをドーピングしたn形GaNからなるコンタクト層92を形成する。基板91は、サファイア上にIII族窒化物結晶が形成された基板またはIII族窒化物結晶からなる基板である。GaN系の結晶（GaとNとを含む結晶）では、不純物としてSiを添加するとGaの空孔が増加する。このGaの空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。そのため、キャリア密度が 3×10^{18} 以下になるようにドーピング量を制御する。

【0045】

次に、コンタクト層92上に、n形 $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ からなるクラッド層93とn形GaNからなる光ガイド層94とを形成する。次に、 $Ga_{0.8}In_{0.2}N$ からなる井戸層（厚さ約3nm）とGaNからなるバリア層（厚さ約6nm）とによって構成された多重量子井戸（MQW）を活性層95として形成する。次に、p形GaNからなる光ガイド層96とp形 $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ からなるクラッ

ド層 97 と、p 形 GaN からなるコンタクト層 98 とを形成する。これらの層は公知の方法で形成できる。半導体レーザ 90 はダブルヘテロ接合型の半導体レーザであり、MQW 活性層におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含む n 形および p 形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、活性層 95 の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層、クラッド層の順に小さくなる。

【0046】

コンタクト層 98 の上部には、幅が $2\ \mu\text{m}$ 程度の電流注入領域を構成する絶縁膜 99 が形成されている。p 形のクラッド層 97 の上部および p 形のコンタクト層 98 には、電流狭窄部となるリッジ部が形成されている。

【0047】

p 形のコンタクト層 98 の上側には、コンタクト層 98 とオーミック接触する p 側電極 100 が形成されている。p 側電極 100 は、ニッケル (Ni) と金 (Au) との積層体からなる。

【0048】

n 形のコンタクト層 92 の上側には、コンタクト層 92 とオーミック接触する n 側電極 101 が形成されている。n 側電極 101 は、チタン (Ti) とアルミニウム (Al) との積層体からなる。

【0049】

上記方法で製造された半導体レーザのデバイス評価を行った。得られた半導体レーザに対して、p 側電極と n 形電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、MQW 活性層に p 側電極から正孔、n 側電極から電子が注入され、MQW 活性層において再結合し光学利得を生じて、発振波長 $404\ \text{nm}$ でレーザ発振を起こした。

【0050】

本実施例の半導体レーザは、基板として、転位密度が $1 \times 10^2\ \text{cm}^{-2}$ 以下と低い基板を用いているため、高転位密度の GaN 基板上に作製した半導体レーザと比較して、しきい値の低下、発光効率の向上、信頼性の向上が見られた。

【0051】

なお、G a N 結晶以外のサファイア部分を研磨などにより除去し、G a N 基板を作製し、その上にデバイスを作製することも可能である。

【0 0 5 2】

本発明の製造方法によって得られる基板を用い、この基板上にIII族窒化物結晶をエピタキシャル成長させることによって、L D や L E D などの半導体素子を備える半導体装置が得られる。

【0 0 5 3】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、特性が高いIII族窒化物結晶を備える基板を容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の製造方法の一工程を示す断面図およびその表面構造を模式的に示す拡大図である。

【図 2】 本発明の製造方法の一例を示す工程断面図である。

【図 3】 本発明の製造方法に用いられる製造装置の一例を模式的に示す図である。

【図 4】 (a) 従来の方法によって得られる G a N 結晶および (b) 本発明によって得られる G a N 結晶の P L 強度を示す図である。

【図 5】 本発明の製造方法に製造装置の他の一例を模式的に示す図である。

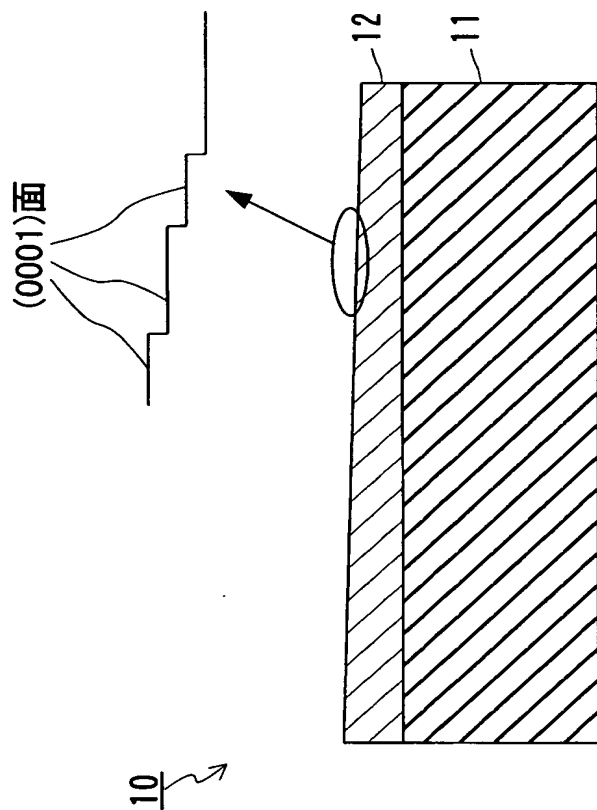
【図 6】 本発明の製造方法で製造された基板を用いた半導体装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

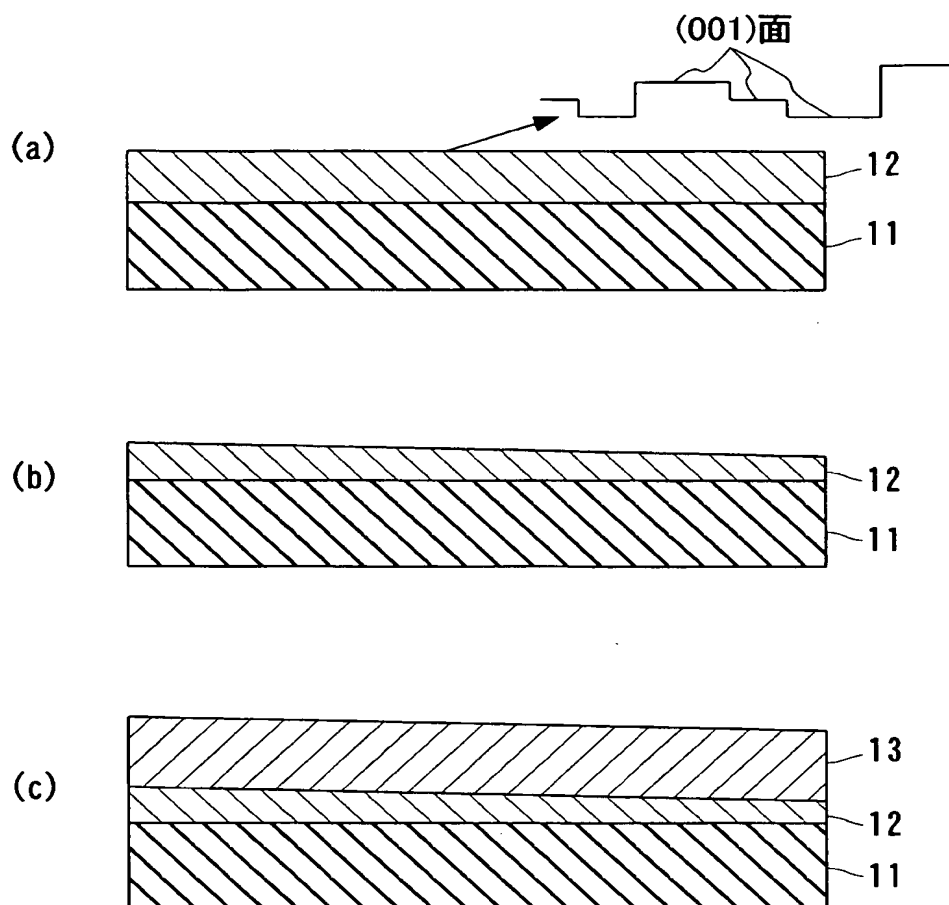
- 1 0 基板
- 1 1 サファイア基板
- 1 2 シード層
- 1 3 G a N 単結晶

【書類名】 図面

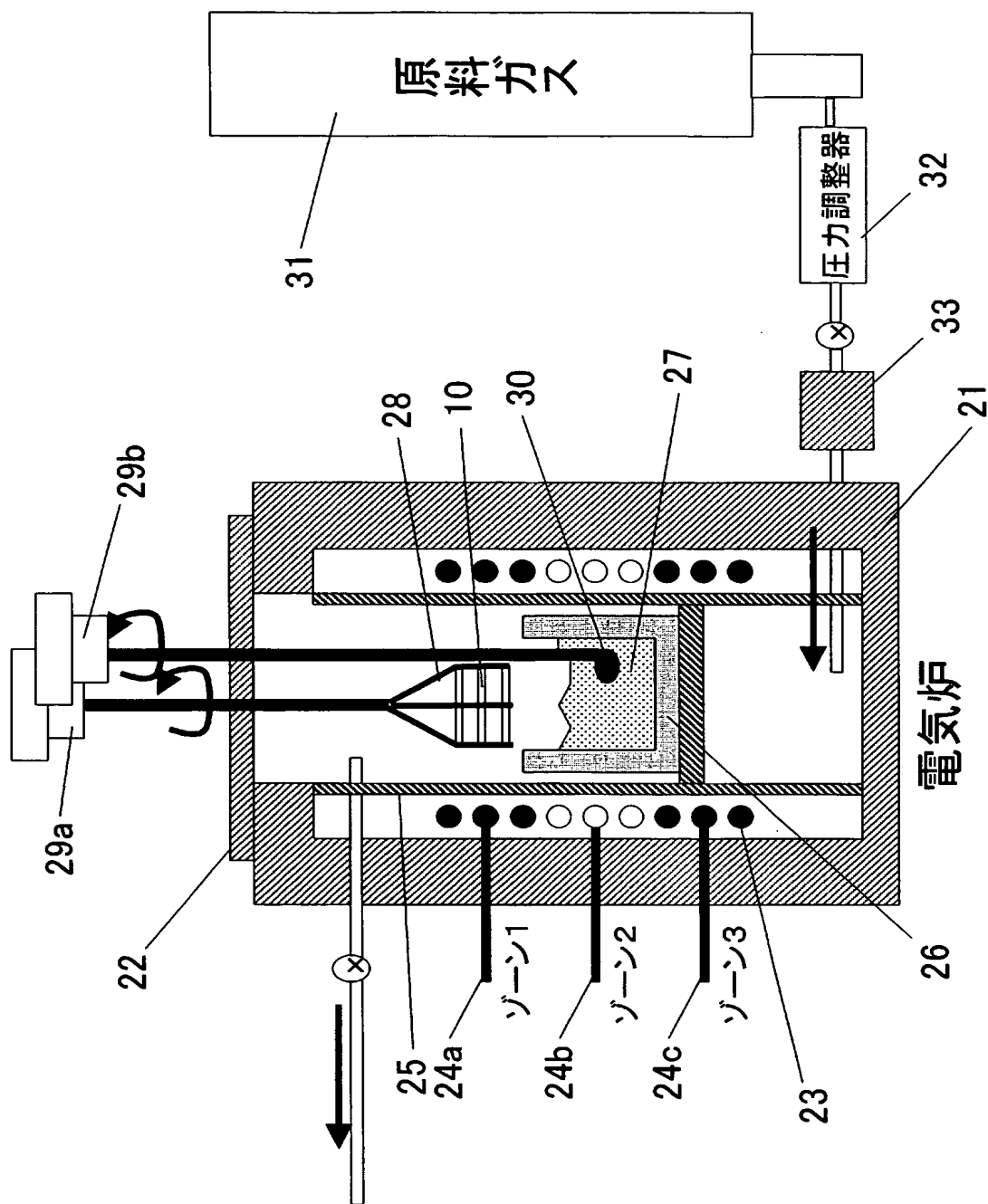
【図 1】



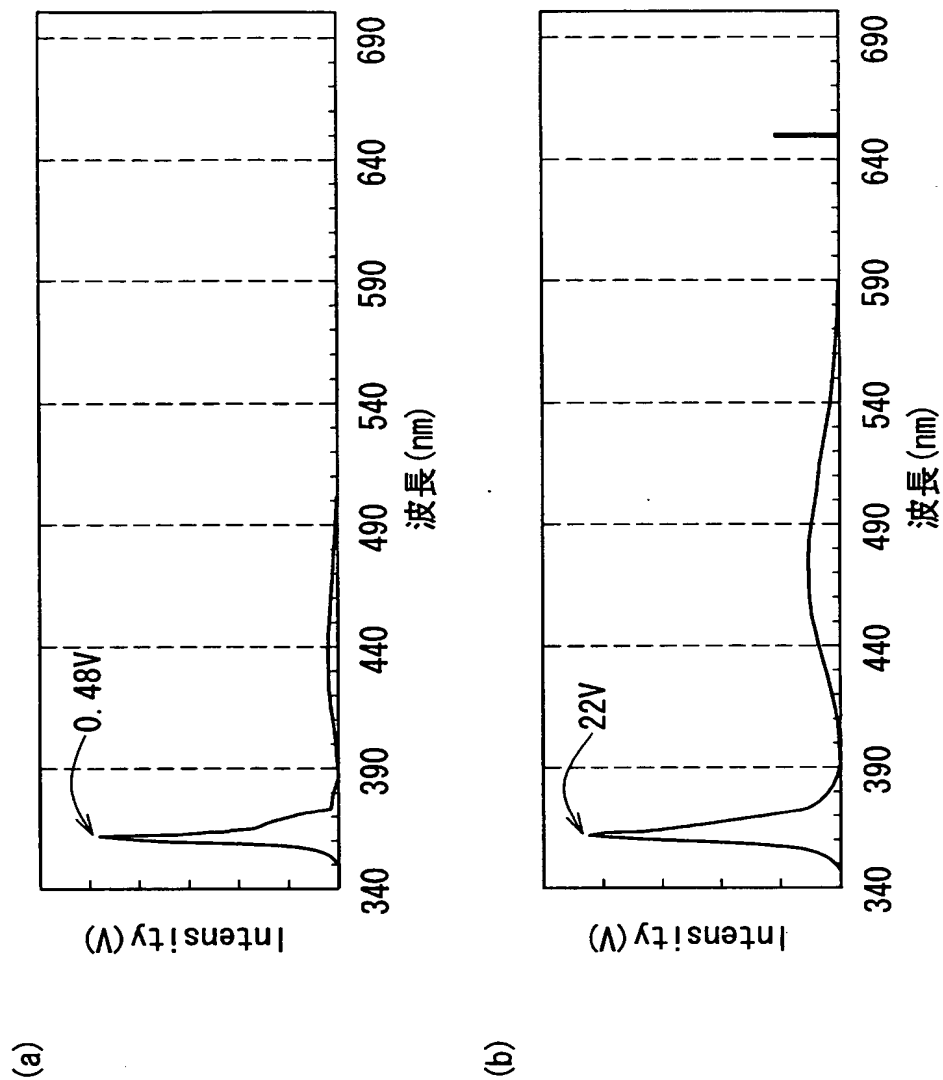
【図 2】



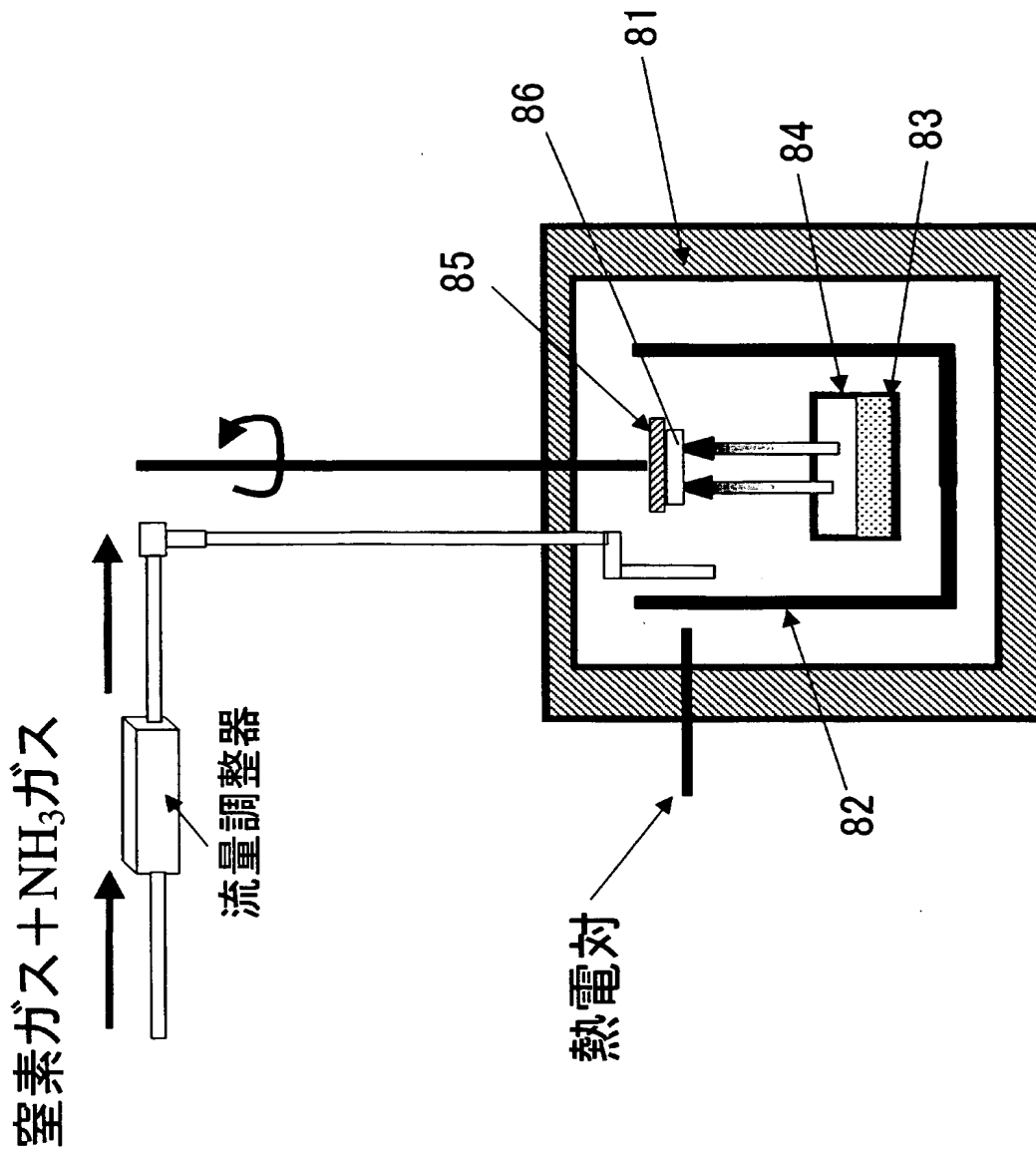
【図 3】



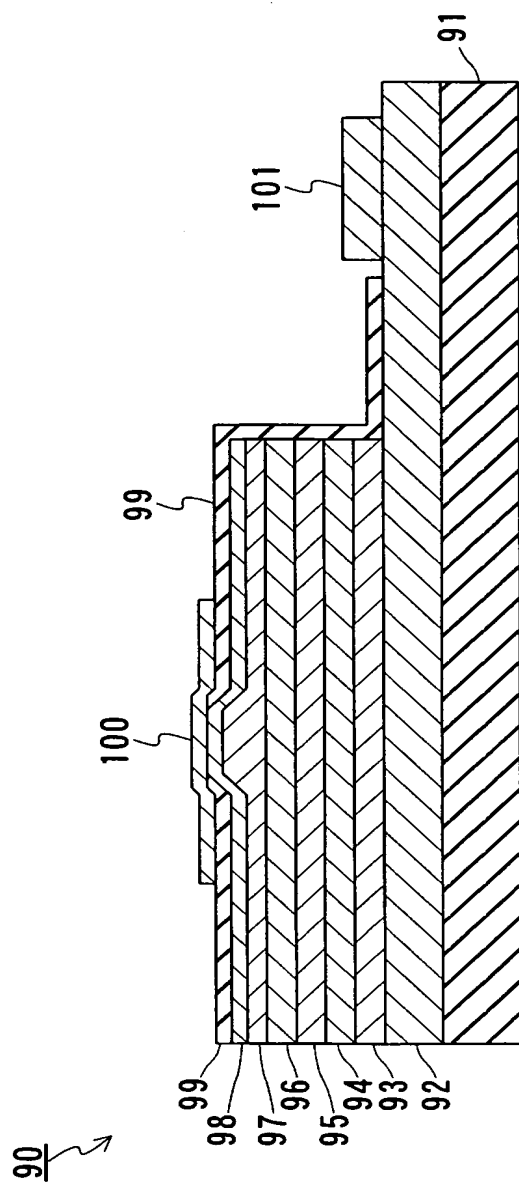
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 III族窒化物基板およびその製造方法を新規に提供する。

【解決手段】 (i) 基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ である) で表される半導体からなり表面に (0001) 面が存在する半導体層 (シード層 12) を形成する工程と、(ii) 上記半導体層の (0001) 面に対して傾斜した面となるように、上記半導体層の表面を加工する工程と、(iii) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも 1 つの III 族元素と溶剤とを含む融液に上記半導体層の表面を接触させることによって、少なくとも 1 つの III 族元素と窒素とを反応させて上記半導体層上に III 族窒化物結晶 (GaN 単結晶 13) を成長させる工程とを含む。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 1 1 5 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社